

·光电器件与材料·

电化学腐蚀MCP中载流子传输特性作用与影响分析

任天宇¹, 薛 阳², 端木庆铎, 石晓光, 王培翎, 张 影, 李璐璐

(长春理工大学, 吉林 长春 130012)

摘要:结合半导体能带理论以及电荷传递理论,阐述了电化学刻蚀硅微通道过程中的运输原理;在电化学腐蚀MCP以n-型(100)晶向单晶硅为研究对象,设计实验,找出硅片中载流子的最佳激发波长为850 nm,以磷离子注入工艺制备的欧姆接触层能产生更多的光生空穴,以微通道板几何结构建立模型,模拟微通道尖端结构对载流子的收集情况,发现载流子在尖端聚集,侧壁被钝化保护,使通道沿尖端方向生长,从而分析不同工艺条件对运输特性的作用与影响分析。

关键词:硅MCP阵列;光生空穴;运输特性;电化学刻蚀

中图分类号:O613.72

文献标识码:A

文章编号:1673-1255-(2012)02-0038-05

Carrier Transportation Characteristic and Effect in Electrochemical Corrosion of MCP

REN Tian-yu, XUE Yang, DUANMU Qing-duo, SHI Xiao-guang, WANG Pei-ling, ZHANG Ying, LI Lu-lu

(Changchun University of Science and Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: The transportation theory in the process of the electrochemical corrosion of the silicon micro channel is described by combing with the semiconductor energy band theory and charge transfer theory. Taking the n-type (100) mono-crystalline silicon wafer as the research object, the experiments are designed to find out that the optimal excitation wavelength of the carrier is 850 nm. The phosphorus ions are implanted into the ohms contact layer with the process preparation, which can produce more photon generated positive holes, the model is built in geometry to simulate the micro channel of the tip architecture for collecting the carrier. The carrier is gathered at the tip, the sidewall is passivated and the channel is grown along the tip. The effect of the different process conditions on transportation characteristics is analyzed.

Key words: silicon MCP array; photon generated positive hole; transportation characteristic; electrochemical corrosion

MCP全称Micro Channel Plat,微通道结构最主要和直接的应用就是微通道板,如图1所示,MCP是一种电子倍增探测器,由于它的二次电子发射特性,以及它对紫外线、X射线或者更短波长的辐射均有响应,因此,它在光电倍增管、像增强器,微光夜视、X光像增强器、高速示波管,以及光子计数等很多领域中都有重要应用。

1 MCP常用基本功能

MCP在器件中常用功能是二次电子发射原理:

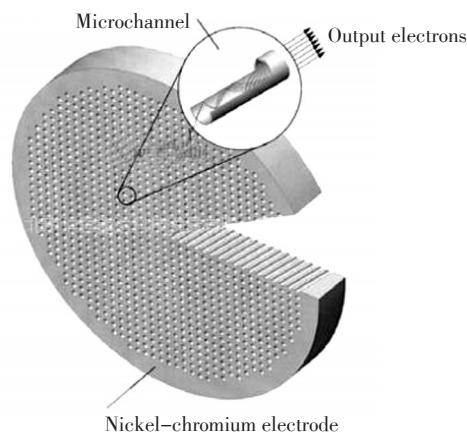


图1 Micro Channel Plat 结构示意图

收稿日期:2012-02-23

基金项目:国家自然科学基金项目(61077024/F050205)

作者简介:任天宇(1983-),男,浙江绍兴人,博士研究生,研究方向为微光成像技术 激光与物质作用。

在微通道板两端加一定偏压时,微通道内部就会产生轴向方向的均匀电场。这时,低能量的电子(或光子)入射到微通道板中,打到通道壁上,激发出次级电子,由于轴向电场,被激发出的次级电子产生加速,这些次级电子又会碰撞到通道壁上产生更多的次级电子。MCP基板上孔道以阵列方式百万级排列,从而电子以高增益方式达到倍增目的,其增益原理如图2所示。

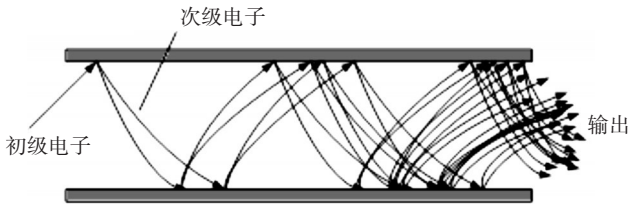


图2 MCP电子倍增示意图

1.1 MCP光子晶体结构

目前科学界广泛关注多维光子晶体阵列,从对一维光子晶体表面的平行叠加即可构造相应的二维光子晶体。周期性排列孔径可以改变多维空间中的介电常数。介电常数的高衬度(微孔壁介电常数为11.7,空气孔为1)可以制作出在840~960 nm波段具有完整的二维光子带隙的光子晶体。如图3所示:布里渊区的三角晶格,中心位置的多边形就是晶格常数 $2.3 \mu\text{m}$ 的二维光子晶体的带隙结构,H偏振^[3]。

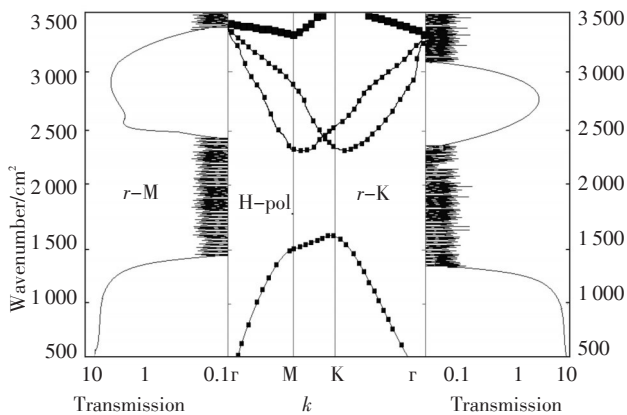


图3 中心位置的多边形就是晶格常数 $2.3 \mu\text{m}$ 的二维光子晶体的带隙结构以及在沿r-M和r-K方向传播测量值

1.2 MCP现阶段的制备

20世纪90年代初期利用MEMS技术加工微通道结构的工艺方法被报导,开启了硅微通道结构制备的新篇章,当时被称作先进技术微通道板(advanced

technology micro channel plates, AT-MCP)。MEMS是硅通道版雕刻加工技术的重要环节,其国际流行的主要雕饰技术主要分为两大类:湿法刻蚀技术^[4]与干法刻蚀技术。其中湿法刻蚀技术又包括:各向异性刻蚀(anisotropic etching)与各向同性刻蚀技术(isotropic etching)。刻蚀过程受晶体晶向控制。特点是不同的硅晶面腐蚀速率相差极大,刻蚀速率最慢的晶面,往往是腐蚀后留下的特定面,如图4在刻蚀液种类方面,其以碱性或有机溶液为主,如KOH、NaOH、TMAH等刻蚀溶液。

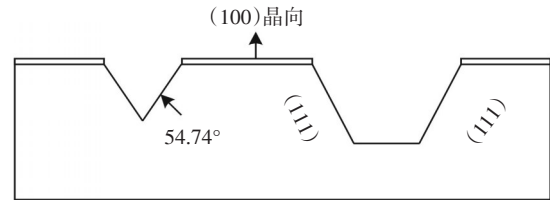


图4 各向异性刻蚀

干法刻蚀主要由活性离子刻蚀技术、电浆刻蚀技术。其以气体作为主要刻蚀媒介,并借由电浆能量来驱动反应^[1]。如表1所示,是各种刻蚀技术比较。

2 电化学腐蚀MCP结构运输特性

影响MCP电化学运输能力的因素主要包括载流子的类型和密度、电荷分布和转移、界面反应、界面几何形状演化等,由于差别在硅电极会产生影响微通道版表面形貌结构,从能带能级出发进一步的分析光电化学腐蚀中影响硅微通道结构运输特性。

2.1 半导体电子能带理论

半导体电子能带可分为两种结构:上面未充满能级的能带称为导带,而下面几乎充满能级的能带成为价带,如图5所示。半导体的能级取决于导带底的能级 E_c 、价带顶的能级 E_v 和费米能级 EF 。 $E_g = (E_v - E_c)$ 称为半导体的禁带宽度,取决于半导体中化学键的强度^[3]。

当半导体与电解液相接触时,在半导体中的费米能级 EF 和氧化-还原电势 E_{redox} 相等时达到平衡。以n-半导体为例,一方面,半导体本体相对溶液带正电荷,使能级向上弯曲(相对于本体半导体的能级)。另一方面,溶液侧的离子层出现建立了在固体表面和溶液间的双电层。如图6所示暗态下半导体/电解液界面形成。

表 1 刻蚀技术比较

刻蚀种类	成本	产能	深宽比	通道大小	结构性能	基片限制
干法刻蚀	昂贵	低	>20:1	可至 0.5 μm 以下	较佳, 孔壁会出现波形纹	无, 可制成任何结构形态
KOH 湿法刻蚀	便宜但有污染	较高	>20:1	可至 1 μm 以下	普通	与基片晶向有关
电化学刻蚀	便宜	高	>20:1	可至 0.5 μm 以下	佳	与基片种类、阻值、方位有关

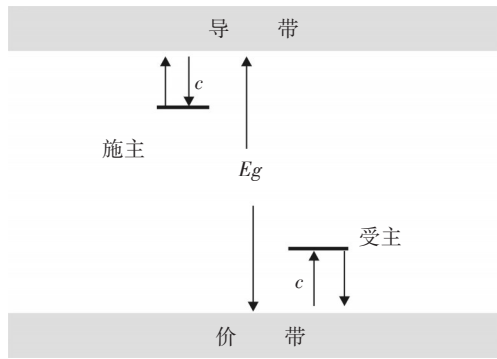


图 5 半导体能带示意图

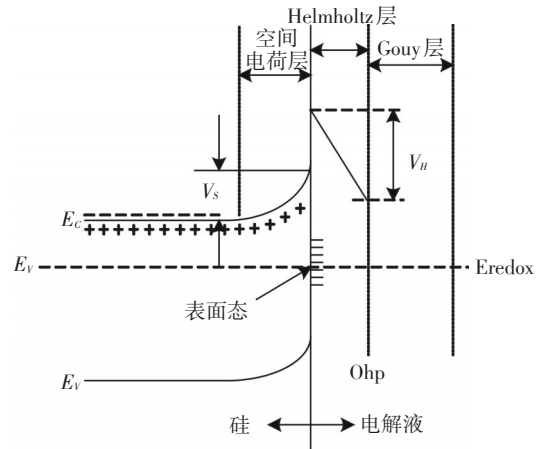


图 7 平衡条件下半导体/电解液界面双电层结构示意图

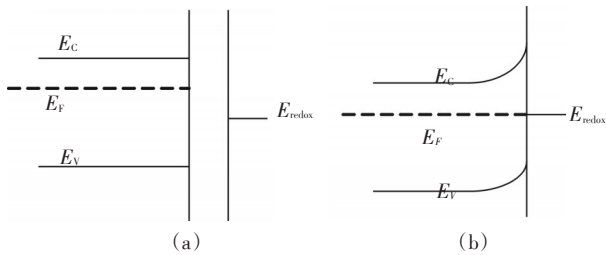


图 6 暗态下半导体/电解液界面形成示意图

溶液侧的离子层将进一步被细分。在最靠近运动离子位置的平面和固体之间存在的电荷层称为外 Helmholtz 层 (ohp)。图 7 表示了半导体/电解质区域的不同电荷层。特别是 H⁺ 和 OH⁻ 的吸附, 是决定许多半导体 Helmholtz 层电势降过程的重要过程。在浓电解质 (大于 0.1 mol/L) Gouy-Chapman 层的贡献可忽略并且其双电层溶液侧的电势降可表示为 Helmholtz 层^[2]的电势降 V_H 。

2.2 半导体/电解质界面的能级结构

半导体中允许能态达到热平衡时的电子分布可用 Fermi-Dirac 分布函数 $f_D(E)$ 表示

$$f_D(E) = 1 / \{1 + \exp[(E - E_F) / kT]\} \quad (1)$$

式中, E_F 称为费米能级, $f_D(E) = 1/2$ 是一参照能级; 表示在能级为费米能级电子占据一个状态的几率为 1/2。对掺杂不是太高的 n-型材料, 其费米能级比导带低很多, 使得 $(E_C - E_F) \gg kT$, 其 Fermi 函数可简化为 Maxwell-Boltzmann 分布函数

$$f_M = \exp[-(E - E_F) / kT] \quad (2)$$

因为 Fermi 能级在电子性质变得与金属类似。所以可以认为描述了电子的化学势 μ_e 和空穴的化学势 μ_h

$$\mu_e = E_F = E_C - kT \ln(p / N_C) \quad (3)$$

$$\mu_h = E_F = E_C - kT \ln(p / N_V) \quad (4)$$

达到平衡时, $\mu_e = \mu_h$, 式 (4) 和式 (5) 变为

$$np = N_C N_V \exp[-(E_C - E_V) / kT] = n_i^2 \quad (5)$$

在半导体的中性区域, 正电荷的数目必须与负电荷数目相等, 即

$$N_d + p = N_a + n \quad (6)$$

假定所有掺杂原子都可离子化。这样, 当只有一种掺杂物时, 无论是施主还是受主, 对 n-型材料

$n \sim N_d (n \gg N_a, p)$, 而p-型材料 $p \sim N_a$ 。

2.3 载流子传输特性

半导体电极上的电化学反应涉及溶液中离子和半导体电荷载流子之间的电荷传递。通常在半导体中电子态和电解质中能级之间的重叠不是很好,位于禁带中的表面态对电荷传递最为重要。从电解质中的分子到电极之间电子传递产生的阳极电流和从电极到电解质中的分子之间的电子传递产生的阴极电流,可表示如下

$$i_a = FZC \int_{-\infty}^{+\infty} \kappa(E) N_{em}(E) D_{red}(E) dE \quad (7)$$

$$i_c = FZC \int_{-\infty}^{+\infty} \kappa(E) N_{oc}(E) D_{ox}(E) dE \quad (8)$$

通过导带和价带的阳极和阴极电流的电子传递示意图如图8所示,电流的大小取决于半导体中的能级和溶液中的能级之间的重叠。

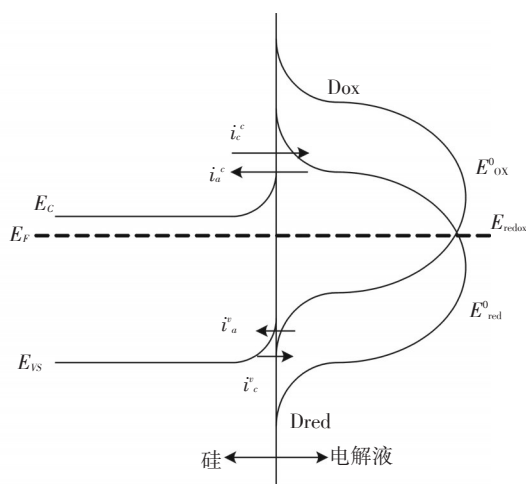


图8 通过导带和价带的阳极和阴极电流的电子传递示意图

2.4 空穴运输引起的极限电流特性

n-型半导体电极在反向偏压下的极限电流由导带中的多数载流子电流和价带中的少数载流子电流所组成。

对于n-型半导体,在没有光照激发产生载流子情况下,空穴浓度和空穴扩散电流可由如下公式描述

$$i_p = -eD_p dp/dx \quad (9)$$

$$D_p d^2 p/dx^2 + (p - p_0)/\tau_p = 0 \quad (10)$$

认定 i_p 是扩散电流; D_p 是空穴的扩散系数; p 为空穴浓度; p_0 为平衡态的空穴密度; τ_p 为空穴寿命。考虑边界条件当 $x = \infty$ 时, $p = p_0$; 当 $x = x_d$ 时, $p = 0$, x_d 为

空间电荷层的边界,对式(9)和式(10)进行求解,得到空穴的饱和电流为

$$i_p^{\text{lim}} = eD_p p_0/L_p \quad (11)$$

其中, L_p 是扩散长度。极限电流表示在稳态条件下,空穴从半导体到空间电荷区运输的最大电流。在许多体系中还有产生少数载流子的其他途径,如在空间电荷区和通过表面态产生^[41]。在某些情况下测到的极限电流比真实的极限电流大许多,是由于经过载流子注入到多数载流子的能带后产生的电流倍增所引起的。

3 结果与讨论

3.1 HF 浓度对临界电流密度影响

以n型Si光电化学 $I-V$ 曲线特性中, J_{ps} 是电荷供应限制与质量运输限制转换的标志临界电流密度;如果空穴足够, J_{ps} 由溶液浓度决定。实验中固定光源强度和距离,固定乙醇浓度为6.8 wt%不变,在300 K温度下,对不同HF浓度进行了 $I-V$ 特性扫描,得到如图9所示 $I-V$ 特性扫描曲线。由扫描曲线可见,随着HF浓度的增加,相应的 J_{ps} 值增加。

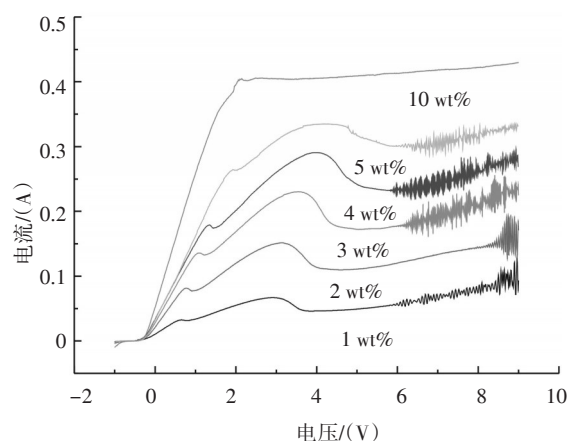


图9 不同HF浓度 $I-V$ 特性曲线

3.2 电压对临界电流密度的影响

根据n型Si背面光照情况下 $I-V$ 扫描曲线,选定腐蚀电压值分别为0.6、1.0、1.50、3.0、5.0、9.0 V进行了腐蚀实验,腐蚀电流密度均为10 mA/cm²,腐蚀时间为60 min。对样品正面进行抛光处理,采用金相显微镜观察了孔的横截面形貌,如图10所示。由图10可见,随着电压的升高,孔的横截面形状由方形逐渐变为圆形,再到四角星形(3 V),电压达到5 V时,孔

逐渐分叉,电压为9 V时单个孔变成了多个孔。分析上述实验现象是由于孔的空间排列和孔尖端处的电

场分布不均匀共同导致的。

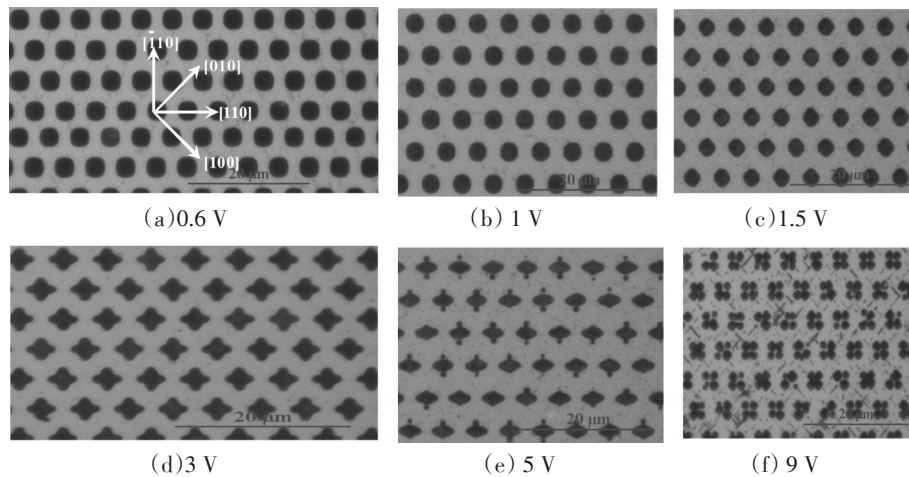
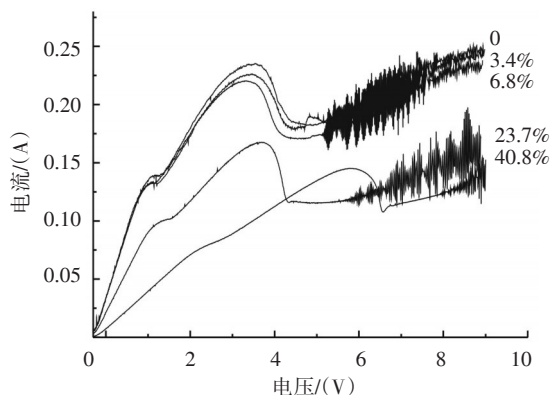


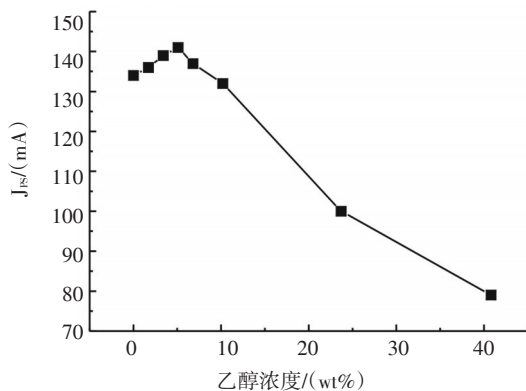
图10 不同电压下孔横截面金相显微镜照片

3.3 表面活性剂对电流密度影响

以乙醇为例如图11不同乙醇浓度的 $I-V$ 特性曲线,硅微通道电化学腐蚀所采用的电解液的组成包括HF、去离子水与乙醇、表面活性剂。其中,HF为腐蚀反应的刻蚀剂,乙醇起表面活性剂和消泡剂作用,增加溶液浸润性,消除气泡,使反应均匀。



(a) $I-V$ 特性曲线



(b) J_s 随乙醇浓度的变化

图11 不同乙醇浓度的 $I-V$ 特性曲线

通过观察可知,在电解液中虽然加入了乙醇,能够提高硅表面的输运活性,但是仍然出现了很多盲孔。

4 结 论

在研究新一代像增强器的过程中,从电化学角度出发,制备电化学腐蚀的微通道板时,以n-型(100)晶向单晶硅为研究对象,通过实验和实验数据归纳分析了在n型硅微通道列阵光电化学腐蚀过程中的输运特性。找到影响硅微通道列阵光电化学腐蚀的影响因素,通过对扩散工艺和离子注入工艺制备的欧姆接触层的在腐蚀过程中的伏安特性曲线的扫描,分析了欧姆接触层对光生空穴输运的影响。

参考文献

- [1] D R Turner, J Electrochem. Soc.105,2008.402.
- [2] Xiaopeng Li, Hong Seok Seo. A periodic array of silicon pillars fabricated by photoelectrochemical etching. Electrochimica Acta 54,2009. 6978-6982.
- [3] Wern-Dare Jehng, Jing-Chie Lin, Chien-Ming Lai, et al. Energy band diagrams for the photo-electrochemical dissolution of n-Si(100) in HF. Materials Chemistry and Physics 91,2005. 513-517.
- [4] Chun-yen chang, po-lung yu Ed the. Semiconductor physics and production technology of the original. High made press. 2000. 544-562.(Chinese).
- [5] 任天宇,王洋,薛阳.长脉冲激光与金属相互作用影响分

(下转第46页)

3 结 论

以 CuPc 为空穴传输层,以有机染料-二氢卟吩 D102 为敏化染料,制备染料敏化异质结电池。比较不同膜厚 40 nm, 80 nm 和 120 nm 的 CuPc 空穴传输层,得到在膜厚为 40 nm 时,电池性能最优:电池的 $J_{sc}=248.3 \mu A/cm^2$, $V_{oc}=0.61V$, $\eta=0.042\%$ 。同时,与 I_3^-/I^- 氧化-还原对液态电解质的染料敏化 TiO_2 纳米晶太阳能电池相比较,分析了其效率较低的原因。最后指出,合成与无机半导体纳米多孔薄膜能够更好的接触并且有着高的空穴迁移率的空穴传输材料,将是染料敏化异质结太阳能电池的一个努力方向。

参考文献

- [1] O'Regan B, Grätzel M. A Low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films [J]. Nature, 1991, 353: 737-739.
- [2] Nazeemuddin M K, Kay A, Rodicio, et al. Hybrid Solar Cells Using Nanocrystals and Nanoporous TiO_2 Electrodes[J]. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 6382-6390.
- [3] Grätzel M. Photoelectrochemical cells[J]. Nature, 2001, 414: 338-344.
- [4] Michael Grätzel. Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight [J]. Chem. Lett, 2005, 34:8-13.
- [5] Neil Robertson. Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells [J]. Angew. Chem. Int. Ed, 2006, 45: 2-10.
- [6] Krflger J, Plass R, Gratzel M, et al. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cell [J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 81:

367-369.

- [7] 胡林华,戴松元,王孔嘉. Sol-Gel法制备纳米 TiO_2 过程中水解 pH 值的影响及其性能表征 [J].物理学报, 2003, 52 (9):2135-2165.
- [8] 蓝鼎,罗欣莲,万发荣,等. TiO_2 薄膜的制备方法及其对染料敏化太阳能电池性能的影响 [J].感光科学与光化学, 2003, 21(4):262-265.
- [9] Takurou N, Murakami, Seigo Ito, et al. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on Carbon Black Counter Electrodes[J]. Journal of Electro-chemical Society, 2006, 153(12):2255-2261.
- [10] T C Wei, C C Wan, Y Y Wang. Poly(N-Vinyl-2-pyrrolidone)-capped platinum nanoclusters on indium-tin oxide glass as counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. Appl. Phys.Lett., 2006, 88:103-122.
- [11] 叶宏伟,陈红征,汪茫,等. 染料敏化太阳能电池中固体电解质研究进展 [J].太阳能学报, 2002, 23(5): 541-546.
- [12] Jürgen Hagen, Winfried Schaffrath, Peter Otschik, et al. Novel hybrid solar cells consisting of inorganic nanoparticles and an organic hole transport material [J]. Synthetic Metals., 1997, 89: 215-220.
- [13] ChihWei Chu, Vishal Shrotriya, Gang Li. Tuning acceptor energy level for efficient charge collection in copper-phthalocyanine-based organic solar cells[J]. Appl.Phys. Lett., 2006, 88: 153504.
- [14] Fei Cao, Gerko Oskam, Peter C Serason. A solid state, dye sensitized photoelectron-chemical cell [J]. J Phys Chem., 1995, 99 :17071-17073.
- [15] 李少彦,徐征,赵霞玲,等. 二氢卟吩染料敏化 TiO_2 太阳能电池的特性研究 [J]. 太阳能学报, 2008.

(上接第42页)

析[J].光电技术应用,2011,26(6):28-32.

- [6] 端木庆铎,李野,卢耀华,等. 高长径比微孔阵列及其应用[C]//第四届全国微米/纳米技术协会议专刊(上海). 2000.
- [7] M P Stewart, J M Buriak, Adv. Mater., 2000, 12, 859-869.
- [8] M J Schoning, A Kurowski, M. Thust, P Kordos, J W Schul-tze, H. Luth, Sens. Actuators, B, 2000, 64, 59-64.
- [9] A Steel, M Torres, J Hartwell, Y -Y Yu, N Ting, G Hoke, H Yang, in Microarray Biochip Technology (Ed. M. Schena), Bio Techniques Books, Nattick, MA, 2000, Chapter 5.
- [10] Liu Xue. Semiconductor physics and production technology of the original[M]. High made press. 2008:544-562.

- [11] HeTianWire bonding technology situation and development trend of [J]. Electronic industrial specialized equipment. 2004, 33(10):3-6.
- [12] S KThe Gandhi, ZhangXiKang translation, etc. Very large scale integrated circuit technology principle[M]. publishing house of electronics industry, 1986:411 ~ 414(Chinese).
- [13] Xiaoge Gregory Zhang. Silicon oxide and the electrochemical[M]. Beijing: chemical press. 2004:161 ~ 165(Chinese).
- [14] V A Burrows, Y J Chabal, G S Higashi, et al. Infrared spectroscopy of Si(111) surfaces after HF treatment. Hydrogen termination and surface morphology. Appl.phys. 1988, Lett.53(11),998-999.